



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78451

Takeshi ISHIKAWA

Appln. No.: 10/714,630

Group Art Unit: 1762

Confirmation No.: 3245

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: November 18, 2003

For: HARD FILM AND HARD FILM-COATED TOOL

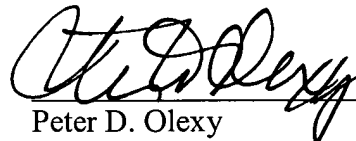
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,


Peter D. Olexy
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-334434
Japan 2002-340796
Japan 2003-360269

Date: March 26, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 9 日
Date of Application:

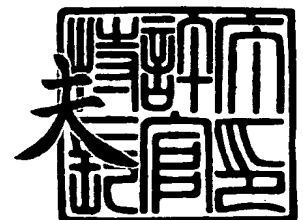
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 4 4 3 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 4 4 3 4]

出 願 人 日 立 ツ ー ル 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A-0256-1NR

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県成田市新泉 1 3 番地の 2 日立ツール株式会社成田工場内

【氏名】 石川 剛史

【特許出願人】

【識別番号】 000233066

【住所又は居所】 東京都江東区東陽 4 丁目 1 番 1 3 号

【氏名又は名称】 日立ツール株式会社

【代表者】 竹内 丹

【電話番号】 03-3615-5474

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018326

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質皮膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は $(Al_xCr_{1-x})(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 x 、 α 、 β 、 γ は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.75$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ からなり、X線回折における最強回折強度が (200) 面又は (111) 面に有し、X線光電子分光分析における 525 eV から 535 eV の範囲に少なくとも Cr 及び／又は Al と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜。

【請求項2】 請求項1記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜はナノインデンテーションによる硬度測定により求められる弾性回復率 E が、 $30\% \leq E < 40\%$ であることを特徴とする硬質皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本願発明は、超硬合金、高速度鋼、ダイス鋼等に被覆する耐摩耗性、密着性及び耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

$AlCr$ 系皮膜は、耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜材として、特許第3027502号公報、特許第3039381号公報及び特開平2002-160129号に開示されている。特許第3027502号公報は金属成分として $AlCr$ と C 、 N 、 O の1種より選択される $AlCr$ 系硬質膜において、高硬度を有する非晶質膜に関する事例が開示されている。しかしこの非晶質膜の硬度は最大でもヌープ硬さ 21 GPa 程度であり、耐摩耗効果は期待できず、密着性に関しても十分ではない。特許第3039381号公報及び特開平2002-160129号公報に開示されている硬質皮膜は $AlCr$ の窒化物であり、約 1000°C の耐高温酸化特性を有しているが、 1000°C 以上の耐酸化特性の検討は行われてい

い。硬度はHV21GPa程度で硬度の改善が不十分であり耐摩耗性に乏しい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本願発明はこうした事情に着目してなされ、密着性、耐高温酸化特性及び耐摩耗性に優れた硬質皮膜を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するために手段】

本願発明は、アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は $(Al_xCr_{1-x})(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 x 、 α 、 β 、 γ は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.75$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ からなり、X線回折における最強回折強度が (200) 面又は (111) 面に有し、X線光電子分光分析における525 eVから535 eVの範囲に少なくともCr及び／又はAlと酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜である。ナノインデンテーションによる硬度測定法により接触深さと最大荷重時の最大変位量が求められる(W.C.Oliver and, G. M. Pharr: J. Mater. Res., Vol. 7, No.6, June 1992 1564-1583)。この数値を用いて、

$$E = 100 - \{ (\text{接触深さ}) / (\text{最大荷重時の最大変位量}) \}$$

の数式で、弾性回復率Eを定義し、 $30\% \leq E < 40\%$ とすることにより、耐摩耗性と密着性のバランスが最適となり好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明者は、基体との密着性、耐高温酸化特性に優れ高硬度を有した硬質皮膜を得ることを目的として研究した結果、硬質皮膜の組成並びに成膜条件であるバイアス電圧、反応ガス圧やその分圧比、成膜時の基体温度の検討によって目的を達成する本発明の硬質皮膜を完成した。本発明の硬質皮膜を構成する金属元素の組成は、 (Al_xCr_{1-x}) のXが $0.45 < x < 0.75$ を満足する必要がある。X値が0.45以下では、皮膜硬度並びに耐高温酸化特性の改善効果が十分ではなく、0.75以上では、残留圧縮応力が過大になり、被覆直後に自己破壊

を誘発する。また強度が急激に低下する。非金属元素の α は、0.12 以上では皮膜が脆化し、好ましい α の上限値は 0.08 である。硼素の添加は被加工物との耐溶着性と高温環境下での摩擦係数を低減する効果があり好ましい。 β は、0.20 を以上で皮膜は脆化する。好ましい β の上限値は 0.16 である。炭素の添加は硬質皮膜の硬度を高め、室温での摩擦係数の低減に効果的である。 γ は、0.01 以上 0.25 以下にすることが必要であり、 γ が 0.01 未満では添加の効果を得ることが出来ず、0.25 を超えて大きくなると皮膜硬度は著しく低下し、耐摩耗性に乏しくなる。好ましくは、 γ は、0.02 以上 0.20 以下である。金属元素の Al、Cr に対する非金属元素の N、B、C、O の比は、化学量論的に $(N, B, C, O) / (Al, Cr) > 1.1$ がより好ましい。

【0006】

X線回折での最強回折強度が (200) 面もしくは (111) 面に有する結晶質とすることが必要であり、硬質皮膜に靱性を持たせ、密着性の改善に効果的である。X線光電子分光分析にて、525 eV から 535 eV に Cr、Al と酸素との結合エネルギーを有することが必要であり、皮膜が緻密化し、酸化雰囲気において酸素の拡散経路となる結晶粒界が不明瞭となり、内向拡散し難くする機能を有する。Cr と Al が窒化物、酸化物もしくは酸窒化物の状態で存在しているため、硬質皮膜が緻密化し高硬度を有する。E は $30\% \leq E < 40\%$ であることが好ましく、皮膜の成膜条件であるバイアス電圧、反応ガス圧やその分圧比、成膜時の基体温度を最適に制御することにより達成できる。E が 40% 以上の場合、硬質皮膜内に残留する圧縮応力が高くなり過ぎて靱性に乏しくなり密着性を劣化させる。30% 未満の場合は強度不足による異常摩耗等により耐摩耗性が十分でない。好ましい E の値は 32% ~ 38% である。本発明の硬質皮膜の特徴である、Cr 及び/又は Al と酸素との結合状態を形成するには、一定以上の酸素を含有させることが必要である。基体にバイアス電圧を印加すると、密着性を一段と高めることができる。成膜条件は、ガス圧を 1.5 ~ 5.0 Pa、被覆基体温度を 450 ~ 700 °C、バイアス電圧を -15 ~ -300 V の低バイアス電圧が好ましく、この範囲に於いて密着性、耐高温酸化特性並びに耐摩耗性の優れた緻密な硬質皮膜が得られる。

【0007】

【実施例】

(実施例1)

成膜には酸素含有の合金ターゲットを用い、反応ガスを真空装置内に導入し全圧を3.0Pa、バイアス電圧を-100V、被覆温度を450℃とし、膜厚を約5μmとし、(Al_{0.6}Cr_{0.4})(N_{0.8}O_{0.08}B_{0.02})を成膜し、本発明例1とした。皮膜組成は、電子プローブX線マイクロアナリシス及びオージェ電子分光法により決定した。X線光電子分光分析は、PHI社製1600S型X線光電子分光分析装置を用いて分析した。本発明例1のX線光電子分光分析結果を図1に示す。図1は結合エネルギーが530eV近傍のナロースペクトルを示し、Cr-O及びAl-Oの結合の存在を示す。図2はCr-N及びCr-Oの結合の存在を示す。図3はAl-N及びAl-Oの結合の存在を示す。図4のX線回折結果は、皮膜が(200)面に最も強く配向していることを示す。

【0008】

(実施例2)

実施例1と同様に、(Al_xCr_{1-x})(N_{0.95}O_{0.05})を成膜し、比較例2、x=0.20、比較例3、x=0.30、本発明例4、x=0.50、本発明例5、x=0.60、本発明例6、x=0.70、比較例7、x=0.80、及び(A_{1-x}Cr_{1-x})N系の従来例9、x=0.20、従来例10、x=0.50、従来例11、x=0.70、を製作し、押込硬さを測定した。試験機は微小押込み硬さ試験機を用い、圧子はダイヤモンド製の対稜角115度の三角錐圧子を用い、最大荷重を49mN、荷重負荷ステップ4.9mN/sec、最大荷重時の保持時間は1秒とした。測定値は10点測定の平均値を示した。図5より、本発明例4～6、Al添加量、45～75原子%の範囲で、酸素を含有しない系より高硬度を示した。本発明の硬質皮膜は、酸素を含有することにより高硬度となり、40GPa以上を得ることが出来る。より好ましい硬度は45から52GPaである。これによって密着性並びに耐摩耗性に優れた硬質皮膜が得られる。

【0009】

(実施例3)

実施例1と同様に、超硬合金、粉末高速度鋼及びダイス鋼を基体に用い、表1に示す皮膜組成の、本発明例12～16、比較例17～19及び従来例10を製作した。表1に皮膜組成等を示す。

【0010】

【表1】

試料 番号	皮膜組成	酸化層厚さ(μm)		押込 硬さ (GPa)	残留 圧縮 応力 (GPa)	弾性 回復 率 (%)	剥離状況		
		温度条件:1100℃	1hr保持	9hr保持			13.5wt%Co 超硬合金 HRA91.7	8wt%Co 粉末冶金 HRC67.5	SKD61 ダイス鋼 HRC51.8
本 発 明 例	12 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5})	0.1	0.6	48.8	-2.2	34.5	無し	無し	無し
	13 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5})	0.1	0.4	49.4	-2.2	34.1	無し	無し	無し
	14 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5})	0.2	1.1	48.3	-2.3	34.8	無し	無し	無し
	15 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5} B _{0.5})	0.1	0.3	49.8	-1.9	35.2	無し	無し	無し
	16 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5} B _{0.5})	0.2	1.4	50.3	-2.3	35.7	無し	無し	無し
	17 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5})	2.4	3.4	34.6	-2.9	27.6	無し	無し	無し
比 較 例	18 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5})	0.1	0.7	39.2	-3.7	30.0	有り	有り	有り
	19 (Al _{0.5} Cr _{0.5})(N _{0.5} O _{0.5})	1.8	3.9	38.8	-2.7	30.9	無し	有り	有り
従 来 例	10 (Al _{0.5} Cr _{0.5})N	2.9	3.5	36.9	-1.9	31.8	無し	有り	有り

【0011】

表1の試料を用いて、大気中1100℃の酸化条件で処理した皮膜の酸化層、実施例2同様に微小押込み硬さ、薄板の変形量より算出した残留圧縮応力、弾性回復率を測定した。先ず、酸化層厚さは、本発明例12～16は、殆ど酸化進行が無く、耐高温酸化特性に優れていることが確認された。従来例10は酸化進行が著しく硬質皮膜は殆ど酸化物となり、酸素の内向拡散が基体まで達していた。次に、押込み硬さもC、Bを含有させることにより、更に高硬度となる。残留応力は、本発明例12～16は低く、更に、図6に示す、本発明例12及び従来例10の荷重変位曲線より、本発明例12は、最大荷重時における最大変位量が大きく、塑性変形量が小さく、同一応力が硬質皮膜に作用した際、弾性回復する割合が大きく塑性変形し難いことを示す。この荷重変位曲線よりEを求めた。Eが大きい程弾性回復特性に優れる。表1より、本発明例12～16は弾性回復特性に優れ、硬質皮膜の剥離やクラックの低減が可能となり、密着性に優れた硬質皮膜を得ることができる。これは、皮膜硬度差よりも大きな効果がある。

【0012】

次に、表1の試料を用いて圧痕試験による皮膜剥離状況を併記する。測定はロックウェル硬度計により150N荷重で圧痕を形成し、光学顕微鏡により観察した。本発明例12～16は剥離が無く、優れた密着性を示した。これは本発明例が

適正な E 値の範囲内にあるためである。比較例 1 7 ~ 1 9、従来例 1 0 は被覆基体の塑性変形に追従することができず、圧痕周辺部に膜剥離が発生した。

【0 0 1 3】

【発明の効果】

本願発明を適用することにより、皮膜の硬さを向上させることが出来、エンドミル、ドリル等の切削工具や耐摩耗工具に用いても十分な耐摩耗性を有し、密着性、耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜を得ることが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明例の C r - O 及び A l - O の結合エネルギーを示す。

【図 2】

図 2 は、本発明例の C r - N 及び C r - O の結合エネルギーを示す。

【図 3】

図 3 は、本発明例の A l - N 及び A l - O の結合エネルギーを示す。

【図 4】

図 4 は、本発明例の X 線回折結果を示す。

【図 5】

図 5 は、本発明例と従来例の A l 添加量と皮膜硬度の関係を示す。

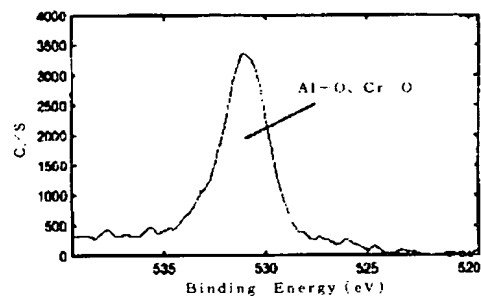
【図 6】

図 6 は、本発明例 1 2 及び従来例 1 0 の荷重変位曲線を示す。

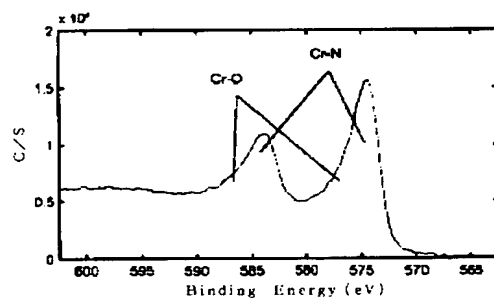
【書類名】

図面

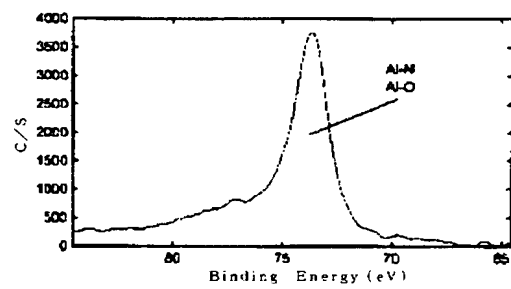
【図 1】



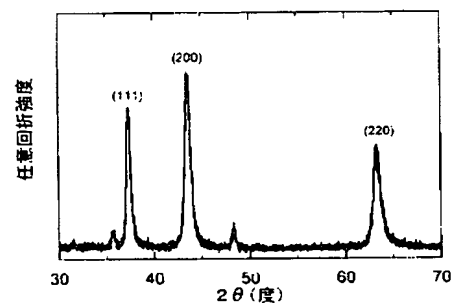
【図 2】



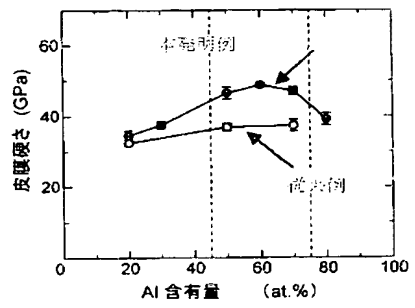
【図 3】



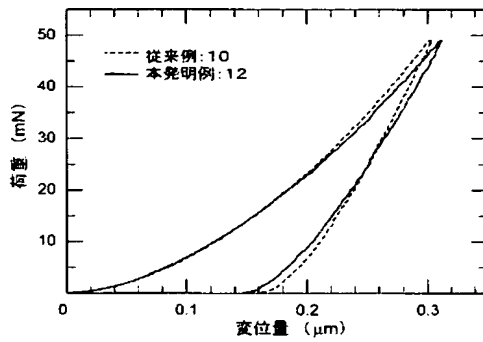
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 (A l C r) N系皮膜の密着性、耐高温酸化特性及び耐摩耗性を改良し、特に、高硬度を有する硬質皮膜を提供することを目的とする。

【構成】 アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であつて、該硬質皮膜は $(A l_x C r_{1-x}) (N_{1-\alpha-\beta-\gamma} B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 x 、 α 、 β 、 γ は夫々原子比率を示し、 $0.45 < X < 0.75$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ からなり、X線回折における最強回折強度が (2 0 0) 面又は (1 1 1) 面に有し、X線光電子分光分析における 5 2 5 e V から 5 3 5 e V の範囲に少なくとも C r 及び／又は A l と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜である。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 4 4 3 4
受付番号	5 0 2 0 1 7 4 1 7 2 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月19日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 4 4 3 4

出 願 入 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 3 0 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都江東区東陽 4 丁目 1 番 1 3 号

氏 名

日立ツール株式会社